

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Tea Lipovac

UKLANJANJE METILENSKOG MODRILA IZ VODENIH OTOPINA
PRIMJENOM OTPADNE BIOMASE DRVNE INDUSTRIJE KAO
ADSORBENSA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju

Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 12. srpnja 2018.

Mentor: dr. sc. *Marija Stjepanović, znan. sur.*

Komentor: izv. prof. dr. sc. *Natalija Velić*

Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina primjenom otpadne biomase drvene industrije kao adsorbensa

Tea Lipovac, 424-DI

Sažetak:

Sintetska bojila imaju široku primjenu u različitim granama industrije. Zbog svojih fizikalno-kemijskih karakteristika, često su kao onečišćujuće tvari prisutna u industrijskim otpadnim vodama. Najčešće korištena metoda za uklanjanja bojila iz otpadnih voda je adsorpcija. Cilj ovog rada je bio istražiti učinkovitost otpadne biomase drvene industrije kao adsorbensa (biosorbensa) za uklanjanje metilenskog modrila (MB) iz vodenih otopina. Kao biosorbensi su korištene piljevine bukve, hrasta lužnjaka, euroameričke topole, jele, ariša i duglazije. Provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti pri sljedećim uvjetima: koncentraciji biosorbensa 4 mg/L, koncentraciji bojila 50 mg/L, temperaturi 25 °C te vremenu adsorpcije 360 minuta. Najveći postotak uklanjanja MB iz vodenih otopina postignut je korištenjem piljevine euroameričke topole i jele, koje su korištene u daljnjim istraživanjima. Šaržni adsorpcijski eksperimenti su provedeni s ciljem ispitivanja utjecaja koncentracije biosorbensa (1-10 g/L) početne koncentracije bojila (10, 30, 50 i 100 mg/L) te pH vrijednosti (4-9) na uklanjanje bojila pri 25 °C. Postotak uklanjanja MB je iznosio 87% (adsorpcijski kapacitet je iznosio 4,81 mg/g) kada je kao biosorbens korištena piljevina euroameričke topole, dok postotak uklanjanja MB za piljevinu jele iznosio 79% (adsorpcijski kapaciteti iznosio je 4,43 mg/g). Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti kako otpadna biomasa drvene industrije ima velik potencijal za uklanjanje sintetskih bojila iz vodenih otopina.

Ključne riječi: metilensko modrilo, adsorpcija, piljevine, biosorbensi

Rad sadrži: 38 stranica
12 slika
4 tablica
0 priloga
49 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | Predsjednik |
| 2. dr. sc. <i>Marija Stjepanović, znan. sur.</i> | član-mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i> | član-komentor |
| 4. dr. sc. <i>Ivana Tomac, znan. sur.</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 30. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water and wastewater treatment technology

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 12, 2018.

Mentor: *Marija Stjepanović*, PhD

Co-mentor: *Natalija Velić*, PhD, associate professor

Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Waste Wood Biomass as Adsorbent
Tea Lipovac, 424-DI

Summary:

Synthetic dyes are widely used in various industries. Due to their physicochemical characteristics, synthetic dyes are often present in industrial wastewater as pollutants. The most commonly used method for removing dyes from wastewater is adsorption. The aim of this study was to investigate the efficacy of using wood waste biomass as adsorbents (biosorbents) for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The biosorbents used were beech sawdust, oak, poplar, larch and douglas fir. Batch adsorption experiments were performed under the following conditions: 4 g/L biosorbent, concentration of MB was 50 mg/L at temperature 25 °C and adsorption time of 360 minutes. The highest removal efficiency of MB from aqueous solutions was achieved using poplar and fir sawdust, which were used in further studies. Batch adsorption experiments were performed to investigate the effect of biosorbent concentration (1-10 g/L), initial dye concentration (10, 30, 50, and 100 mg/L) and pH (4-9) on MB removal at 25 °C. The MB removal percentage was 87% (adsorption capacity of 4.81 mg/g) when sawdust of poplar was used as biosorbent, while removal rate for fir sawdust was 79% (adsorption capacity of 4.43 mg/g). Based on the results obtained, it can be concluded that the waste wood biomass of the wood industry has great potential for the removal of synthetic dyes from aqueous solutions.

Key words: adsorption, methylene blue, bioadsorbents, sawdust

Thesis contains: 38 pages
12 figures
4 tables
0 supplements
49 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, associate prof. | chair person |
| 2. <i>Marija Stjepanović</i> , PhD | supervisor |
| 3. <i>Natalija Velić</i> , PhD, associate prof. | 2 nd supervisor |
| 4. <i>Ivana Tomac</i> , PhD | stand-in |

Defense date: September 30, 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology
Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

*Zahvaljujem mentorici dr. sc. Mariji Stjepanović na bezuvjetnoj podršci i trudu tijekom izrade
diplomskog rada.*

*Veliko hvala kolegici Antoneli Galić na provedenim satima zajedno u laboratoriju uz puno
smijeha.*

Hvala i prijateljima koji su me uvijek podržavali.

*Najveća hvala mojim roditeljima, didi, baki i sestri Ingi koji su bili oslonac i podrška tijekom
studiranja.*

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	BOJILA.....	4
2.1.1.	Podjela bojila.....	4
2.1.2.	Metilensko modrilo	4
2.1.3.	Sintetska bojila i okoliš	5
2.2.	POSTUPCI UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA.....	6
2.2.1.	Adsorpcija	7
2.2.2.	Lignocelulozni otpadni materijali kao adsorbensi (biosorbensi)	7
2.2.3.	Adsorpcijska ravnoteža.....	8
2.2.4.	Adsorpcijska kinetika	9
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1.	ZADATAK	12
3.2.	MATERIJALI I METODE.....	12
3.2.1.	Adsorbat i adsorbensi.....	12
3.2.2.	Instrumenti	13
3.2.3.	Priprema modelnih otopina.....	13
3.2.4.	Šaržni adsorpcijski eksperimenti	13
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	15
4.1.	UKLANJANJE METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE RAZLIČITIH VRSTA DRVEĆA.....	16
4.2.	UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE	18
4.3.	UTJECAJ KONCENTRACIJE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE	19
4.4.	UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE BIOSORBENSA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE	21
4.5.	UTJECAJ PH OTOPINE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE.....	23
4.6.	ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA	25
4.7.	ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE KINETIČKIM MODELIMA.....	28
4.7.1.	Model međučestične difuzije adsorpcije metilenskog modrila na piljevine euroameričke topole i jele.....	30
5.	ZAKLJUČCI.....	33
6.	LITERATURA.....	35

1. UVOD

Onečišćenje okoliša jedan je od najvažnijih problema modernog svijeta. Sintetska bojila imaju široku primjenu u različitim granama industrije. Obojane otpadne vode koje nastaju u tekstilnoj, prehrambenoj, farmaceutskoj i sličnim industrijama, predstavljaju opasnost za okoliš ukoliko se ispuštaju nepročišćene u prirodne recipijente.

Zbog njihove dobre topljivosti, ali i stabilnosti te često teške biorazgradljivosti sintetska bojila su uobičajene onečišćujuće tvari vode (Srinivasan i Virarghavan, 2010.). Prisutnost bojila u vodi u većim koncentracijama dovodi do smanjenja koncentracije otopljenog kisika (Annur i sur., 2009.). Nadalje, mnoga bojila djeluju toksično i genotoksično na vodene ekosustave te pokazuju mutageni i kancerogeni učinak na ljude (Saratale i sur., 2011).

Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda su brojne i mogu biti fizikalne, kemijske i biološke. Neke od metoda koje su našle primjenu i u realnim sustavima su procesi koagulacije, flokulacije, membranske filtracije (reverzna osmoza), proces oksidacije te adsorpcija (Nidheesh i sur., 2011.). Od navedenih metoda, adsorpcija se najčešće koristi zbog jednostavnosti provođenja i sposobnosti uklanjanja velikog broja onečišćujućih tvari (Gupta i sur., 2009.). Najčešće se kao adsorbens koristi aktivni ugljen, ali je zbog visoke cijene njegova primjena je ograničena. Nekonvencionalni adsorbensi, kao što je lignocelulozni otpad iz drvne industrije i drugih industrija, pokazali su se kao dobra zamjena, jer su jeftini i imaju sposobnost uklanjanja niza onečišćujućih tvari iz vodenih otopina.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BOJILA

Bojila čine veliku skupinu spojeva koje imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti u vidljivom dijelu spektra, u rasponu od 380 do 760 nm. Bojila imaju sposobnost bojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala vežući se na njih fizikalnim silama ili uspostavljajući s materijalom kemijsku vezu (Gudelj i sur., 2011.).

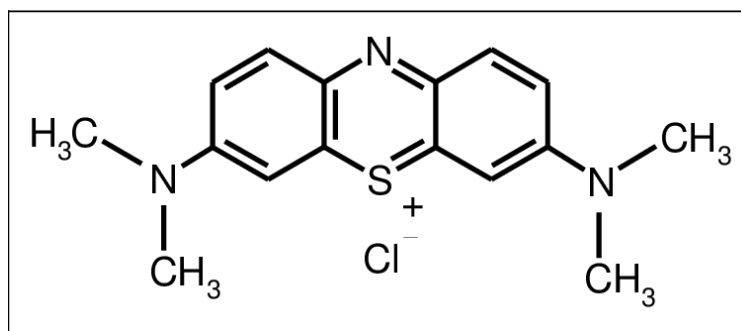
Zajedničko kemijsko svojstvo svih tvari koje pokazuju obojenost je nezasićenost veza u strukturi njihove molekule (Gudelj i sur., 2011.). Nositelji obojenosti u bojilu su nezasićene skupine koje se nazivaju kromoforima. Neke od najznačajnijih kromofornih skupina su karbonilna, etilenska, azo, i nitrozo-skupina. Auksokromna skupina bojila omogućuje vezanje bojila za materijal koji se boji te obojenost bezbojnog kromogena ili produbljenje obojenosti nekog obojenog spoja. Najvažniji auksokromi su: hidroksilna skupina (-OH), sulfo-skupina (-SO₃H), karboksilna (-COOH) i amino skupina(-NH₃) (Lončar, 2012.).

2.1.1. Podjela bojila

Bojila se mogu podijeliti prema podrijetlu na prirodna i sintetska (Gudelj i sur., 2011.). Prirodna bojila se mogu izolirati iz biljnih i životinjskih materijala te insekata, ali je danas njihova primjena mnogo rjeđa od primjene sintetskih bojila. Sintetska bojila se dobivaju kemijskom sintezom i zato su obično značajno jeftinija u odnosu na prirodna bojila. Sintetska bojila mogu se dalje podijeliti prema materijalu za koji se koriste (za tekstil, kožu, papir, plastične mase, živežne namirnice, itd.), prema značajkama (bojila topljiva u vodi, topljiva u alkoholu, netopljiva u vodi, bojila koja se grade na tekstilnom materijalu) te prema kemijskoj strukturi (nitrozo nitro bojila, azo-bojila, stilbenska, di- i triaril metanska, tiazolna, azinska, reaktivna, oksidacijska, itd.)(Web 1).

2.1.2. Metilensko modrilo

Metilensko modrilo je sintetsko bojilo koje je sintetizirano 1876. godine kao bojilo na bazi anilina za tekstilnu industriju (Berneth, 2008.) te pripada u skupinu fenotiazinskih bojila. Kemijska formula metilenskog modrila je C₁₆H₁₈ClN₃S (Slika 1).



Slika 1 Kemijska struktura metilenskog modrila (Hameed, 2009.)

Metilensko modrilo pri sobnoj temperaturi je u obliku praha ili kristalne strukture te ima široku primjenu u tekstilnoj industriji za bojanje pamuka i svile (Low i sur., 2011.). U medicini se koristi kao antiseptik i antidot kod trovanja ljudi cijanidima.

Može izazvati stalna oštećenja kod ljudi i životinja (iritacija gastrointestinalnog trakta, mučninu, povraćanje i proljev). Također, može uzrokovati methemoglobinemiju, cijanozu i tahikardiju. Ukoliko metilensko modrilo dođe u kontakt s očima, može izazvati iritaciju (Ramesh i sur., 2014.).

2.1.3. Sintetska bojila i okoliš

Bojila su onečišćujuće tvari koje se lako uočavaju u otpadnim vodama (Banat i sur., 1996.), jer uzrokuju njihovu obojenost i u vrlo malim koncentracijama (manje od 1 ppm). Zbog njihove kemijske strukture, sintetska bojila su stabilna i često teško razgradljiva te se zbog toga imaju tendenciju nakupljanja u okolišu (Akkaya i Güzel, 2014.). Sintetska bojila ubrajaju se u skupinu ksenobiotika.

Osim vizualnog onečišćenja, onečišćenje bojilima može uzrokovati promjenu biološkog ciklusa vodenih ekosustava. Nadalje, mnoga bojila imaju toksično, genotoksično, mutageno i kancerogeno djelovanje na organizme vodenih ekosustava, ali i na ljude (Gudelj i sur., 2011.). Zbog svega navedenog, otpadne vode onečišćene sintetskim bojilima zahtijevaju odgovarajuću obradu prije ispuštanja u okoliš, kako bi se negativan utjecaj bojila na okoliš sveo na najmanju moguću mjeru.

2.2. POSTUPCI UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA

Budući da su sintetska bojila po svojoj prirodi ksenobiotici i teško su biorazgradljivi, njihovo uklanjanje iz otpadnih voda privlači sve veću pozornost (Gudelj i sur., 2011.).

Metode uklanjanja bojila možemo podijeliti na fizikalno-kemijske i biološke. Najčešće korištene metode dane su u Tablici 1.

Tablica 1 Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda (prema Crinni, 2006.)

Metoda	Prednost	Nedostatak
Koagulacija i flokulacija	Jednostavna i ekonomična metoda	Nastaju značajne količine otpadnog mulja, problemi s rukovanjem i zbrinjavanjem otpadog mulja
Adsorpcija na aktivnom ugljenu	Korištenje vrlo učinkovitog adsorbensa, veliki adsorpcijski kapacitet, visoka kvaliteta obrađene vode	Neučinkovita za uklanjanje dispergiranih i netopljivih bojila, skupa regeneracija adsorbensa
Membranska separacija	Uklanjanje svih bojila, visoka kvaliteta obrađene vode	Rad pri visokom tlaku, visoka cijena, nepogodna za velike volumene
Ionska izmjena	Učinkovita, nema gubitka adsorbensa tijekom regeneracije	Ekonomska ograničenja, neučinkovita za uklanjanje dispergiranih bojila
Oksidacija	Brz i učinkovit proces	Visoki energetske troškovi, značajna potrošnja kemikalija
Napredni oksidacijski proces	Nema mulja, učinkoviti proces za problematična bojila, bez potrošnje kemikalije (ili vrlo malo)	Neekonomično, nastanak nusproizvoda, tehnička ograničenja

Najčešće fizikalno-kemijske metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda su adsorpcija, koagulacija/flokulacija, ionska izmjena, oksidacija i membranska separacija. Nedostaci ovih metoda uključuju visoke troškove, nedovoljna učinkovitost ili u nekim slučajevima stvaranje toksičnih muljeva. Zbog ograničenja fizikalno-kemijskih metoda obrade obojenih otpadnih voda, intenzivno se istražuju biološke metode koje se temelje na korištenju mikroorganizama poput bakterija ili gljiva koje imaju sposobnost razgradnje različitih onečišćujućih tvari, uključujući i bojila. Biološka obrada obojenih otpadnih voda može se provoditi aerobno,

anaerobno ili kombinirano, ovisno o vrsti i specifičnostima mikroorganizama koji se koriste za obradu (Bhattacharyya i Sharma, 2004.).

2.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je često korištena metoda u obradi otpadnih voda (Bansal i Goyal, 2005.).

Adsorpcija je proces nagomilavanja tvari iz plina ili tekućine na površini krute faze. Odvija se na granici faza krutina/plin ili krutina/tekućina. Kruta tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira adsorbat.

Adsorbensi su čvrste tvari porozne strukture i imaju veliku površinu po jedinici mase.

Razlikujemo dvije vrste adsorpcije: posljedica sila međudjelovanja (van Der Waaslova sila) između adsorbensa i adsorbata, naziva se fizikalna adsorpcija. Stvaranje kemijske veze između adsorbensa i adsorbata, podrazumijeva kemijsku adsorpciju (kemisorpcija).

Najčešće korišteni adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel, diatomejska zemlja, zeolit i drugi. Čimbenici koji utječu na adsorpciju su: površina i struktura adsorbensa, priroda adsorbensa, temperatura i pH.

2.2.2. Lignocelulozni otpadni materijali kao adsorbensi (biosorbensi)

Posljednjih godina sve je više autora svoja istraživanja usmjerilo k razvijanju i modificiranju adsorbensa koji će biti ekonomski isplativi i učinkoviti. U tu svrhu primjenjuju se različiti materijali koji nastaju kao nusproizvodi u industrijskoj proizvodnji, kao i otpad nastao u poljoprivrednoj proizvodnji i šumarstvu (drvnoj industriji) (Ergović Ravančić, 2014.). Jeftinim adsorbensom možemo nazvati tvar koja zahtijeva malu ili neznatnu obradu i može se naći u prirodi u velikim količinama (Bailey i sur., 1999.) kao što su lignocelulozni materijali. Lignocelulozni materijali se sastoje od celuloze, hemiceluloze i lignina koji formiraju složenu strukturu koja štiti biljke od mehaničkih oštećenja. Celuloza je polisaharid sastavljen od glukočnih jedinica povezanih β -1,4-glikozidnim vezama. Hemiceluloza je heterogeni polisaharid, različite strukture i sastava ovisno o izvoru (Abdolali i sur., 2014.) kojeg izgrađuju pentoze i heksoze. Lignin je aromatski heteropolimer koji nastaje nasumičnom sintezom iz prekursora koniferilnog, *p*-kumarilnog i sinapilnog alkohola. Kada se koriste kao biosorbensi, lignocelulozni materijali često se podvrgavaju različitim modifikacijama radi poboljšanja adsorpcijskih karakteristika. Modifikacije uključuju fizikalne postupke (smanjenje veličine, toplinska obrada), kemijske postupke (obrada pomoću kiselina, baza ili organskih otapala) te

pirolizu (Kezerle i sur., 2018.). U ovome radu su kao biosorbensi korištene piljevine bjelogoričnih i crnogoričnih vrsta drveća, odnosno otpadna biomasa drvne industrije.

2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža

Molekule se nagomilavaju na površini adsorbensa sve dok se brzina adsorpcije ne izjednači s brzinom desorpcije, tada se postiže adsorpcijska ravnoteža. Adsorpcijska izoterma opisuje ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji otopljene tvari pri konstantnoj temperaturi (Rangabhashiyam i sur., 2014.). Postoje mnogi empirijski izrazi za adsorpcijske izoterme. Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže najčešće koriste se Langmuirova i Freundlichova adsorpcijska izoterma.

2.2.3.1 Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuir je predložio teoriju opisivanja adsorpcije molekula plina na metalnoj površini. Langmuirova adsorpcijska izoterma temelji se na nekoliko pretpostavki:

- međumolekularna sila naglo opada s udaljenošću, a time se i predviđa postojanje jednoslojne pokrivenosti adsorbata na vanjskoj površini adsorbensa (Jaikumar i sur., 2009.)
- adsorpcija je reverzibilna (desorpcija)
- nema interakcije između adsorbiranih molekula.

Adsorpcija završava postizanjem ravnoteže, kada se postigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno interakciju (Ayoob i Gupta, 2008.; Babaeiveli i Khodadoust, 2013.).

Linearni oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e}$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L - Langmuirova konstanta (L/mg)

2.2.3.2 Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma dobivena je empirijski i prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine. Prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi.

Linearni oblik Freundlichove adsorpcijske izoterme:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \gamma_e$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

n - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

K_F - Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)^{-1/n}

2.2.4. Adsorpcijska kinetika

Adsorpcijska kinetika ovisi o interakciji adsorbensa i adsorbata (Bharathi i Ramesh, 2013.). Najčešće korišteni modeli za proučavanje adsorpcijske kinetike jesu model pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model međučestične difuzije.

2.2.4.1 Kinetički model pseudo-prvog reda

Prvi model za opisivanje adsorpcijske kinetike je model pseudo-prvog reda. Navedeni model se primjenjuje s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbata na površini adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014.).

Linearni oblik jednadžbe modela kinetike pseudo-prvog reda:

$$\ln(q_{m1} - q_t) = \ln q_{m1} - k_1 t$$

gdje je:

q_{m1} - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t - vrijeme (min)

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

2.2.4.2 Kinetički model pseudo-drugog reda

Jednadžba modela pseudo-drugog reda bazira se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a model je zasnovan na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda (Ergović Ravančić, 2014.).

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m2}^2} + \frac{t}{q_{m2}}$$

gdje je:

q_{m2} – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g),

t – vrijeme (min)

k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

2.2.4.3 Model međučestične difuzije

Prema modelu međučestične difuzije, adsorbat prelazi iz otopine na površinu adsorbensa u jednom ili nekoliko koraka pod kojima se podrazumijeva vanjska difuzija ili difuzija u filmu, difuzija unutar pora adsorbensa te adsorpcija na površini pora adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014.).

Model međučestične difuzije opisan je sljedećom jednadžbom:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

gdje je:

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

k_{id} - konstanta brzine međučestične difuzije ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

C – debljina graničnog sloja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

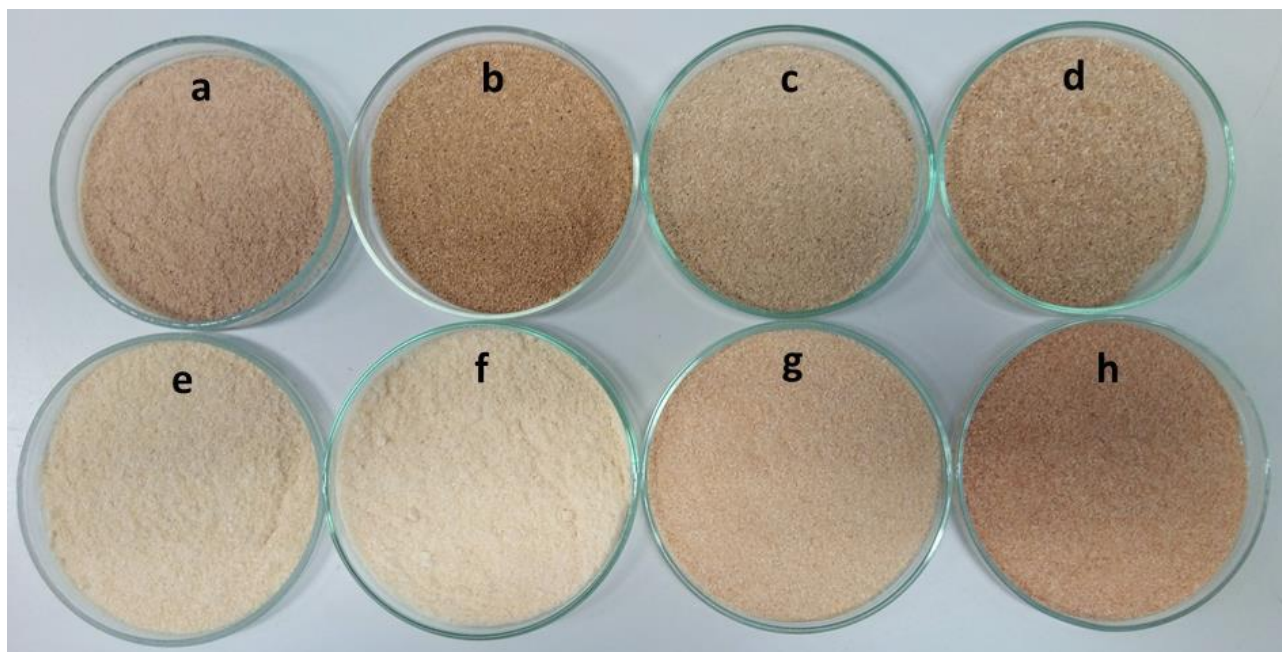
Zadatak ovog rada bio je ispitati mogućnost korištenja otpadne biomase drvene industrije kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz modelnih otopina, procesom adsorpcije. Korišteni su piljevine bjelogoričnih vrsta drveća (euroamerička topola, bukva, grab i hrast lužnjak) te piljevine crnogoričnih vrsta (jela, smreka, ariš i duglazija).

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Adsorbat i adsorbensi

Kao adsorbat korišteno je bojilo metilensko modrilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska).

Biosorbensi korišteni u ovom radu su prikazani na Slici 2.: piljevina bukve (*Fagus sylvatica*), hrasta lužnjaka (*Quercus robur*), graba (*Carpinus betulus*), euroameričke topole (*Populus euroamericana*), jela (*Abies*), smreke (*Picea*), ariša (*Larix*) i duglazije (*Pseudotsuga*) koje su donirale „Hrvatske šume d.o.o.“ Ispitivani uzorci piljevine su sušeni prvo na sobnoj temperaturi, zatim u sušioniku na 60 °C tijekom 48 sati. Za mljevenje uzoraka korišten je laboratorijski mlin (MF10 basic, IKA Labortechnik, Njemačka) te sito s otvorom očica 2 mm i 1 mm.



Slika 2 Ispitivani biosorbensi a) bukva, b) hrast lužnjak, c) grab, d) euroamerička topola, e) jela, f) smreka, g) ariš, h) duglazija

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska
- Magnetska termostatska miješalica SLR, Schott
- Laboratorijski mlin IKA Labortechnik, Njemačka, pri čemu je korišteno sito otvora čestica 2 mm i 1 mm
- Termostatska tresilica SW22, Julabo
- Centrifuga IKA mini G, Staufen, Njemačka
- Spektrofotometar Specord 200, Analytic Jena, Njemačka

3.2.3. Priprema modelnih otopina

Modelne otopine metilenskog modrila su pripremljene u koncentracijama od 10, 30, 50 i 100 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava biosorbensa pri različitim masenim koncentracijama bojila. Za sva ostala ispitivanja korištena je modelna otopina masene koncentracije bojila od 50 mg/L. pH vrijednost je praćena uz pomoć pH metra Seven Esay (Mettler Toledo, Švicarska). Prije eksperimenata pH metar je kalibriran s puferima 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

3.2.4. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

U Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodano je 0,25 g biosorbensa i 25 mL vodene otopine metilenskog modrila. Vrijeme adsorpcije iznosilo je od 5 do 360 minuta. Postupak je proveden u termostatskoj tresilici (Slika 3) s 150 protresanja u minuti pri 25 °C. Nakon provedene adsorpcije, otpipetirano je 1,5 mL uzorka u Eppendorf mikrotube, koje su zatim centrifugirane na 6000 okr/min u trajanju od 5 minuta. Iz dobivenog supernatanta je određena koncentracija bojila spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 665 nm. Adsorpcijski eksperimenti su odrađeni u dvije paralele.



Slika 3 Termostatska tresilica

Postotak uklanjanja bojila izračunava se preko sljedeće jednadžbe:

$$\% \text{ uklanjanja bojila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{\gamma_0} \cdot 100$$

gdje je:

γ_0 – početna masena koncentracija otopine bojila (mg/L)

γ_t – koncentracija otopine bojila nakon određenog vremena (mg/L)

Za ispitivanje utjecaja početne masene koncentracije bojila, masene koncentracije biosorbensa, promjene pH i vremena adsorpcije provedeni su eksperimenti kako je gore opisano, pri čemu su koncentracije bojila iznosile 10, 30, 50 i 100 mg/L, masene koncentracije biosorbensa 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L, pH otopine bojila 4, 5, 6, 7, 8 i 9 te vrijeme adsorpcije 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i 360 minuta.

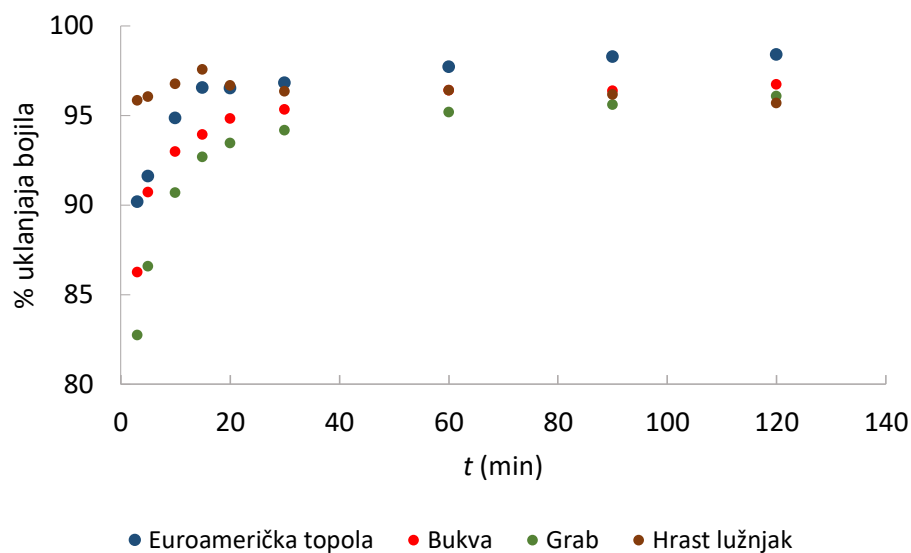
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. UKLANJANJE METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE RAZLIČITIH VRSTA DRVEĆA

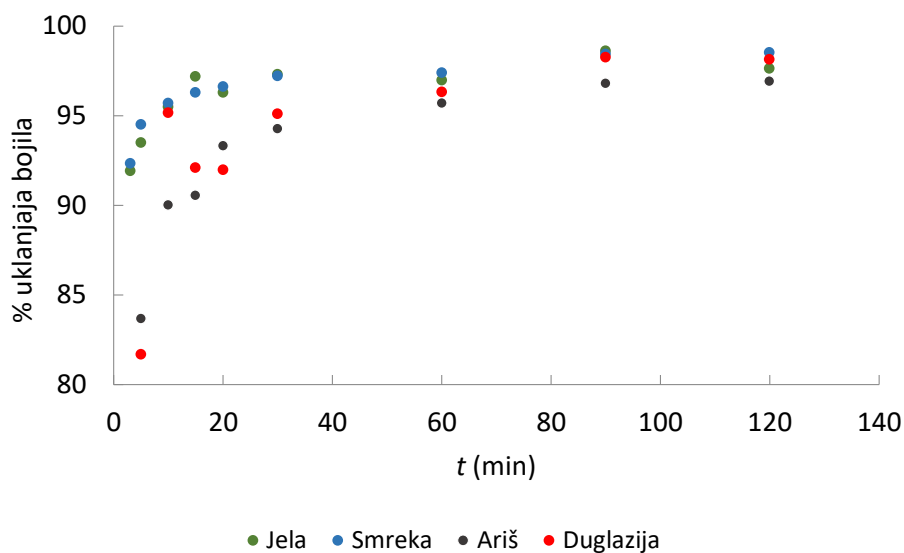
Lignocelulozni materijali, odnosno, piljevine su odabrani zbog njihove široke rasprostranjenosti i dostupnih količina. Piljevine sadrže visok udio celuloze i lignina. Zbog karakterističnih funkcijskih skupina prisutnih u celulozi, ligninu i hemicelulozi, za očekivati je da će piljevine biti pogodni biosorbensi za uklanjanje bojila iz vodenih otopina.

Na **Slici 4** prikazani su rezultati uklanjanja bojila adsorpcijom na piljevine bjelogoričnih vrsta drveća. Iz rezultata je vidljivo kako je najveći postotak uklanjanja metilenskog modrila postignut s euroameričkom topolom kao biosorbensom (>97%), a korištenjem ostalih biosorbensa postignut je nešto manji postotak uklanjanja: bukva (95%), grab (95%) i hrast lužnjak (92%). Najveći postotak uklanjanja bojila korištenjem piljevina crnogoričnih vrsta postignut je korištenjem piljevine jele (98%) i piljevine duglazije (97%), a manji postotak uklanjanja bojila pokazale su piljevine ariša (96%) i smreke (95%) (**Slika 5**).

Kako je najveći postotak uklanjanja bojila nakon 360 minuta postignut upotrebom piljevina jele i euroameričke topole, navedene piljevine korištene su u daljnjim istraživanjima.



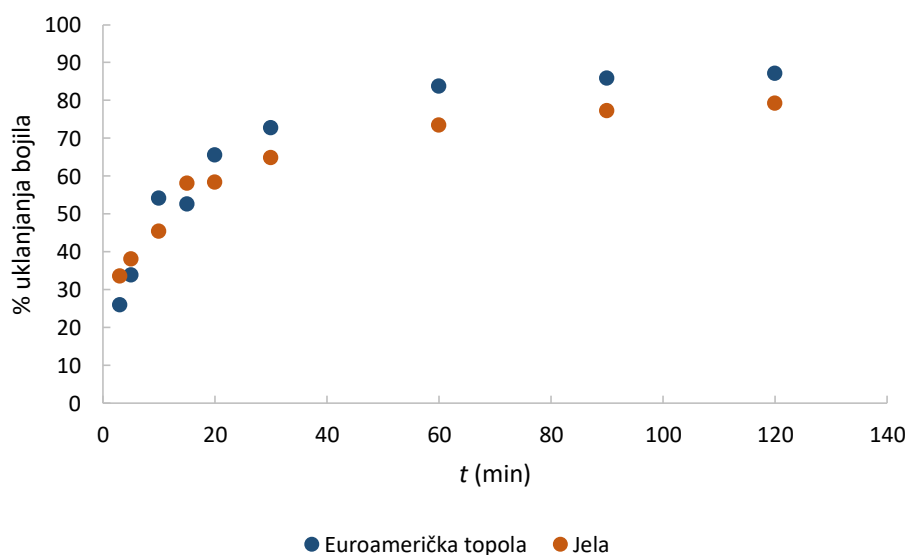
Slika 4 Uklanjanje metilenskog modrila adsorpcijom na piljevine različitih bjelogoričnih vrsta drveća ($\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,25 \text{ g}$, $t = 360 \text{ min}$, 150 rpm , $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



Slika 5 Uklanjanje metilenskog modrila adsorpcijom na piljevine različitih crnogoričnih vrsta drveća ($\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,25 \text{ g}$, $t = 360 \text{ min}$, 150 rpm , $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

4.2. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE

Provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti pri sljedećim uvjetima: $\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50$ mg/L, $V_{\text{otopine}} = 50$ mL, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, pH = 7, rpm = 150/min. Rezultati su prikazani na Slici 6 kao funkcija postotka uklanjanja bojila o vremenu adsorpcije.



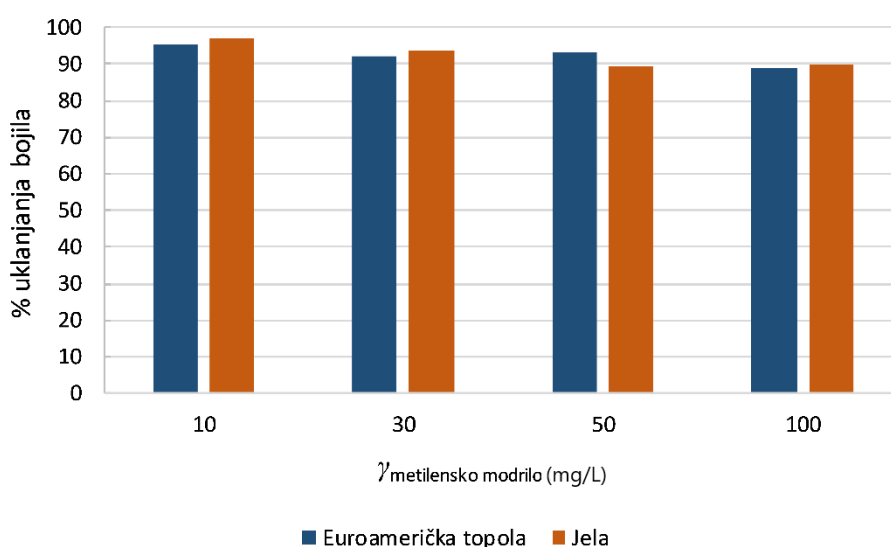
Slika 6 Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jela ($\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50$ mg/L, $V_{\text{otopine}} = 50$ mL, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, pH = 7, 150 rpm, $\theta = 25$ °C)

Na **Slici 6** je vidljivo kako je postotak uklanjanja metilenskog modrila adsorpcijom veći kada je kao biosorbens korištena piljevina euroameričke topole u odnosu na jelu. Tijekom prvih 30 minuta adsorpcija je brža, nakon čega se usporava do ravnotežnog stanja. Nadalje, vidljivo je kako je ravnotežno stanje postignuto puno brže (60 min) kada je korištena piljevina jela, odnosno adsorpcija je brža u odnosu na piljevinu topole. Sličan trend uočen je kada su kao biosorbens za uklanjanje metilenskog modrila korištena vlakna palme, pri čemu je također adsorpcijska ravnoteža postignuta za 60 minuta. Idućih 80 do 140 minuta adsorpcije, postotak uklanjanja metilenskog modrila je gotovo ostao konstantan (El Sayed, 2011.). Slobodna adsorpcijska mjesta ostaju nedostupna zbog odbojnih sila između dvije faze - krute i tekuće (El Sayed, 2011.).

4.3. UTJECAJ KONCENTRACIJE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE

Utjecaj početne masene koncentracije bojila na postotak uklanjanja metilenskog modrila ispitan je s piljevinama euroameričke topole i jele.

Šaržni pokusi provedeni su pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima ($t = 360$ min, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, $V_{\text{otopine}} = 50$ mL, rpm = 150/min). Masene koncentracije metilenskog modrila iznosile su 10, 30, 50 i 100 mg/L. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 7.



Slika 7 Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ($V_{\text{otopine}} = 50$ mL, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, pH = 7, $t = 360$ min, 150 rpm, $\theta = 25$ °C)

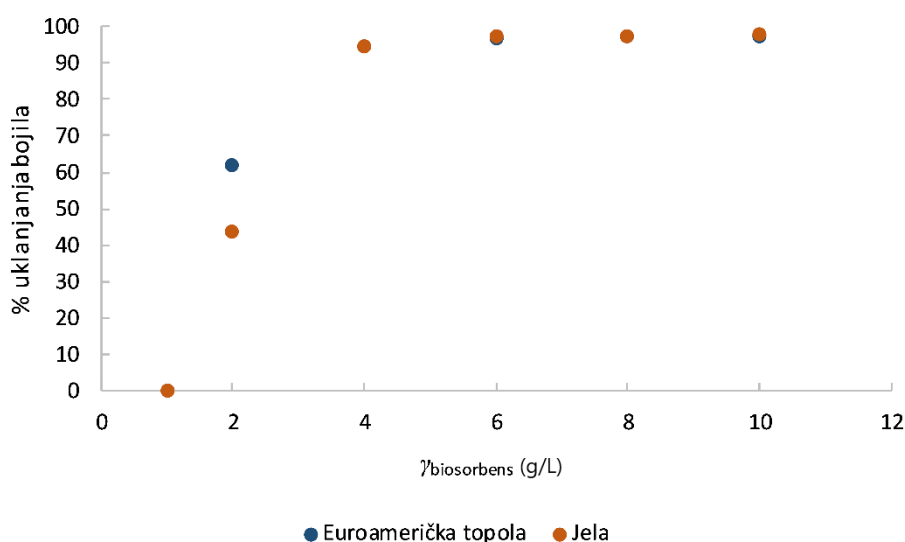
Iz **Slike 7** vidljivo je kako je postotak uklanjanja bojila korištenjem piljevina euroameričke topole i jele približno jednak pri svim ispitanim koncentracijama. Početna koncentracija adsorbata ima važnu ulogu u uklanjanju bojila, jer konstantna masa adsorbensa može adsorbirati samo određenu količinu adsorbata. Što je manja koncentracija bojila, uklanjanje će biti učinkovitije. Ovaj trend je vidljiv i iz Slike 7, odnosno pri nižim početnim koncentracijama adsorbata, postignut je veći postotak uklanjanja bojila, i to 95,6% s euroameričkom topolom i 96,4% s jelom. Pri najvećoj ispitanoj početnoj koncentraciji bojila postotak uklanjanja iznosio je 93,1% (euroamerička topola) i 96,4% (jela). No, pri svim ispitanim koncentracijama je postignuta visoka učinkovitost i razlika u postotku uklanjanja

bojila nije značajna. To se može objasniti na način da lignocelulozni materijali poput euroameričke topole i jele imaju puno funkcijskih skupina koje pogoduju adsorpciji kationskog bojila poput metilenskog modrila.

Slični rezultati su dobiveni korištenjem rižine ljuske gdje je postotak uklanjanja metilenskog modrila iznosio 95% pri koncentraciji 50 mg/L (Low i sur., 2011.). Također, Hameed i sur. (2009.) ispitali su utjecaj početne koncentracije bojila na aktivni ugljen dobiven od bambusa te su utvrdili da se povećanjem koncentracije bojila od 25 do 300 mg/L smanjuje postotak uklanjanja bojila s 96,70 na 54,50%.

4.4. UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE BIOSORBENSA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE

Provedeni su eksperimenti s različitim masenim koncentracijama biosorbensa (1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L) pri 25 °C dok su ostali eksperimentalni uvjeti bili: $\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $t = 360 \text{ min}$, $\text{rpm} = 150/\text{min}$. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 8.



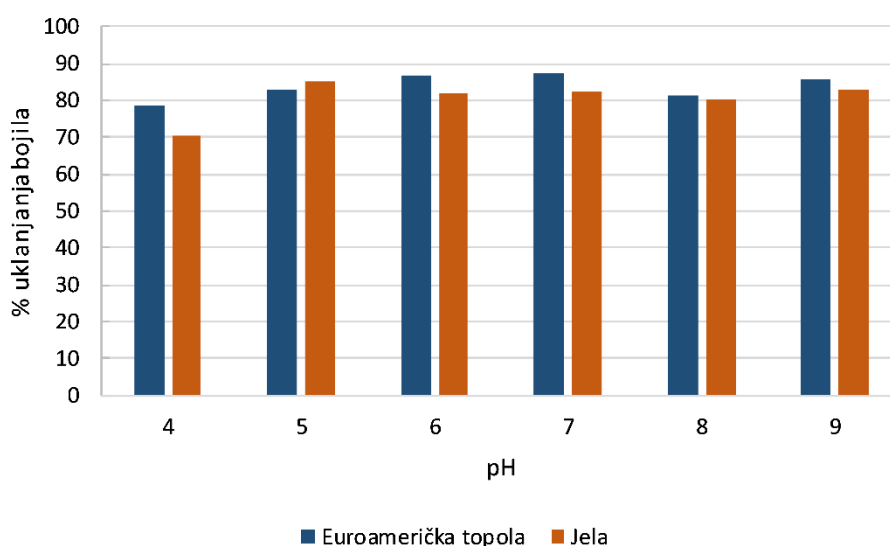
Slika 8 Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jela ($\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $t = 360 \text{ min}$, 150 rpm , $\theta = 25 \text{ °C}$)

Povećanjem masene koncentracije biosorbensa, povećava se i postotak uklanjanja bojila zbog povećanog broja dostupnih adsorpcijskih mjesta (El Sayed, 2011.). Što je veća koncentracija onečišćujućih tvari (adsorbata) u otpadnoj vodi, manji je volumen vode koji određena masa adsorbensa može pročititi (Khatti i Singh, 2009.). Iz Slike 8, vidljivo je da je najveći postotak metilenskog modrila (>95%) uklonjen kada je masena koncentracija adsorbensa bila najveća (10 g/L). Pri masenim koncentracijama: 6, 8 i 10 g/L, postotak uklanjanja metilenskog modrila je ostao gotovo nepromijenjen. Kezerle i sur. (2018.) ispitivali su učinak uklanjanja metilenskog modrila i konogo crvenila korištenjem pivskog tropa kao adsorbensa. Postotak

uklanjanja metilenskog modrila iznosio je više od 85% pri masenoj koncentraciji bojila 15 mg/L.

4.5. UTJECAJ pH OTOPINE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE

Kako bi se istražio utjecaj pH na postotak uklanjanja metilenskog modrila, provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti, pri pH vrijednostima 4, 5, 6, 7, 8, 9, te temperaturi 25 °C. Masa biosorbensa iznosila je 0,2 g, $\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, dok je volumen otopine iznosio 50 mL. Vrijeme trajanja adsorpcije iznosilo je 360 min pri 150 protresanja u minuti. Rezultati su prikazani na Slici 9.



Slika 9 Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ($\gamma_{\text{metilensko modrilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$, $t = 360 \text{ min}$, 150 rpm , $\theta = 25 \text{ °C}$)

Početna pH vrijednost je vrlo važan parametar koji utječe na kapacitet adsorpcije. Korištenjem piljevine euroameričke topole postignut je nešto veći postotak uklanjanja bojila pri svim ispitanim pH vrijednostima, u odnosu na piljevinu jele. Pri pH 7, postignut je najveći postotak uklanjanja metilenskog modrila koji je iznosio 85% za euroameričku topolu. Manji postotak uklanjanja metilenskog modrila korištenjem piljevine jele pri pH 4 je vjerojatno posljedica prisutnosti viška iona H^+ što potvrđuje i istraživanje Ramesh (2014.), koji je ispitao postotak uklanjanja metilenskog modrila pomoću sirove kokosove jezgre i čajnog praha.

Ramesh (2014.) je zaključio kako je pri pH 2 postignut manji postotak uklanjanja bojila s adsorbensom od čajnog praha u odnosu na sirovu kokosovu jezgru. Iz rezultata (**Slika 9**) može se zaključiti kako pH modelne otopine nije značajno utjecao na proces adsorpcije, odnosno postotak uklanjanja metilenskog bojila korištenjem piljevine jele gotovo je nepromijenjen u cijelom ispitanom pH području od 7 do 9. Promjena pH utječe na adsorpcijski proces preko disocijacije funkcionalnih skupina adsorbata i adsorbensa (Khattari i Singh, 2009.).

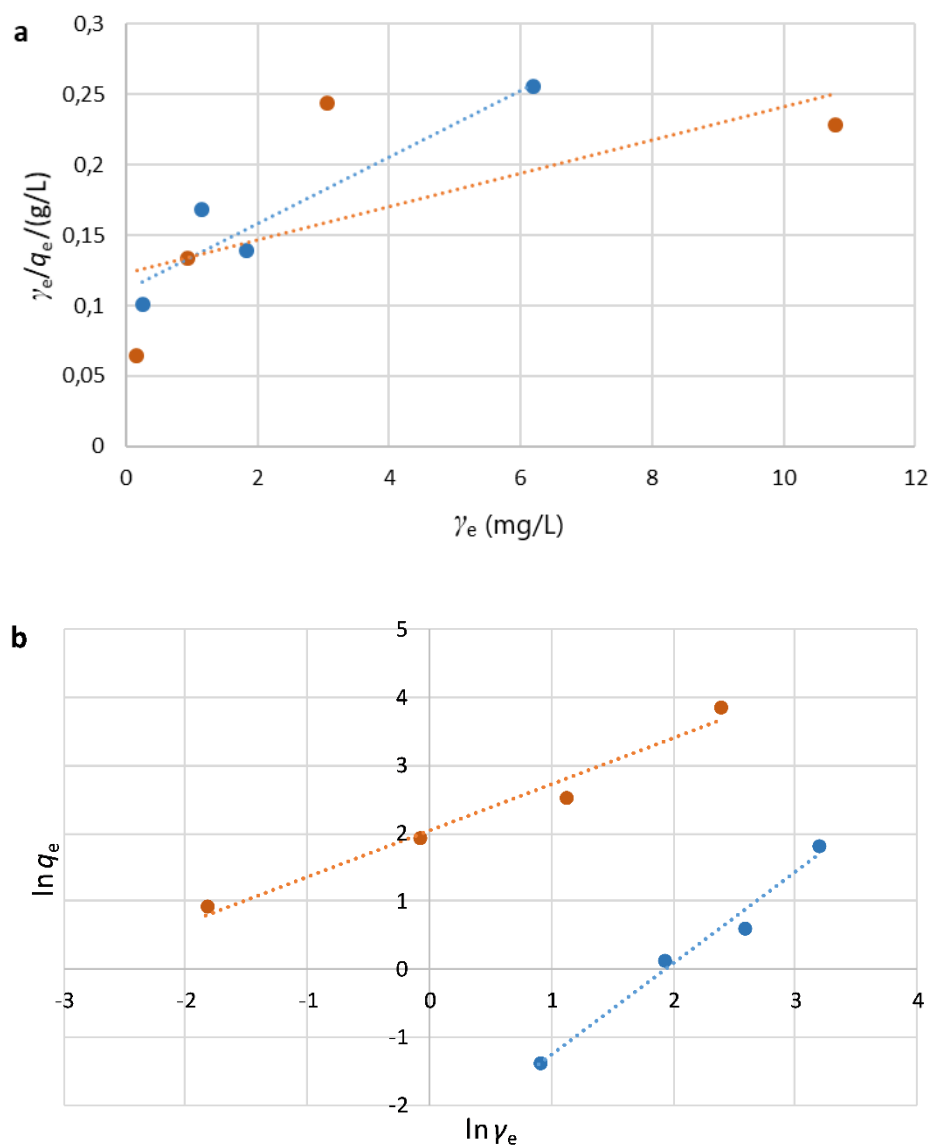
4.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Krivulja koja opisuje fenomen zadržavanja (ili otpuštanja) ili mobilnosti neke tvari iz vodenog medija prema krutoj tvari pri konstantnoj temperaturi i pH naziva se adsorpcijska izoterma. Za opisivanje mehanizma adsorpcije na uklanjanje bojila metilenskog modrila iz vodene otopine upotrebom piljevina euroameričke topole i jele, korištene su Langmuirove i Freundlichove izoterme. Rezultati su prikazani na **Slici 10a** i **10b** te u **Tablici 2**.

Langmuirova izoterma opisuje adsorpciju na homogenoj površini adsorbensa koji sadrži ograničen broj identičnih adsorpcijskih mjesta. Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m , daje uvid u zasićenost monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, dok se Langmuirova konstanta, K_L , odnosi na energiju adsorpcije (Ergović Ravančić, 2014.). Ukoliko je $K_L > 1$ adsorpcija je nepovoljna, linearna je kada je $K_L=1$, ili povoljna ($0 < K_L < 1$) (Hui, 2015.).

Iz **Tablice 1** vidljivo je da Langmuirova konstanta K_L , između 0 i 1 za ispitane piljevine što znači da je adsorpcija povoljna. Adsorpcijski kapacitet piljevine jele iznosi 84,746 mg/g, a adsorpcijski kapacitet euroameričke topole 42,373 mg/g.

Freundlichova izoterma je jedan od najčešće korištenih modela koja opisuje adsorpciju na heterogenim površinama. K_F je Freundlichova konstanta koja je pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta, n je pokazatelj jačine adsorpcije. Kada je vrijednost $n > 1$ adsorpcija je favorizirana, odnosno radi se fizikalnom procesu, ako je $n=1$ adsorpcija je linearna, a ukoliko $n < 1$ ukazuje da je adsorpcija kemijski proces (Kezerle i sur., 2018.). Iz **Tablice 2** vidljivo je da je adsorpcija na piljevni euroameričke topole kemijski proces ($n=0,744$), a na piljevini jele fizikalni proces ($n=1,480$). Kapaciteti adsorpcije po Langmuiru za topolu iznose 42, 373 mg/g, a za jelu 84, 746 mg/g. Nadalje, prema koeficijentu korelacije, može se zaključiti da su eksperimentalno dobiveni podaci bolje opisani Freundlichovom adsorpcijskom izotermom.



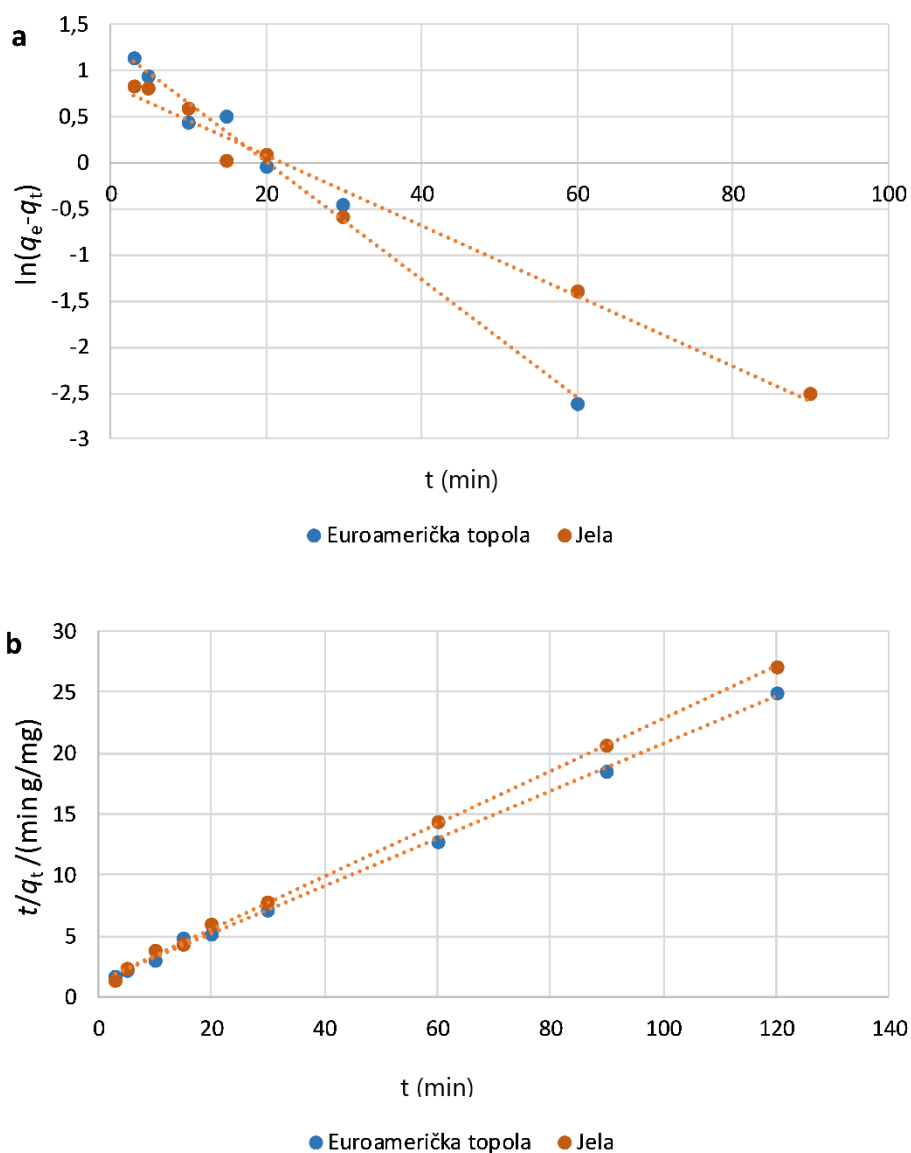
Slika 10 (a) Langmuirove i (b) Freundlichove izoterme adsorpcije metilenskog modrila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele ($V_{otopine} = 50 \text{ mL}$, $m_{biosorbens} = 0,2 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, 150 rpm , $t = 360 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tablica 2 Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme adsorpcije metilenskog modrila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jela

Langmuirove konstante			
<i>Biosorbens</i>	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
Euroamerička topola	42,373	0,213	0,893
Jela	84,746	0,096	0,468
Freundlichove konstante			
<i>Biosorbens</i>	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
Euroamerička topola	0,744	0,075	0,979
Jela	1,480	7,695	0,971

4.7. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA NA PILJEVINE EUROAMERIČKE TOPOLE I JELE KINETIČKIM MODELIMA

Za određivanje mehanizma adsorpcije metilenskog modrila na piljevine euroameričke topole i jele, korištena su tri linearna kinetička modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model međučestične difuzije. Izračunati kinetički parametri prikazani su u Tablici 3, a linearni grafički podaci Slikama 11 a i b.



Slika 11 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda i (b) pseudo-drugog reda adsorpcije metilenskog modrila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele ($V_{\text{otopine}} = 50$ mL, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, pH = 7, 150 rpm, $\theta = 25$ °C)

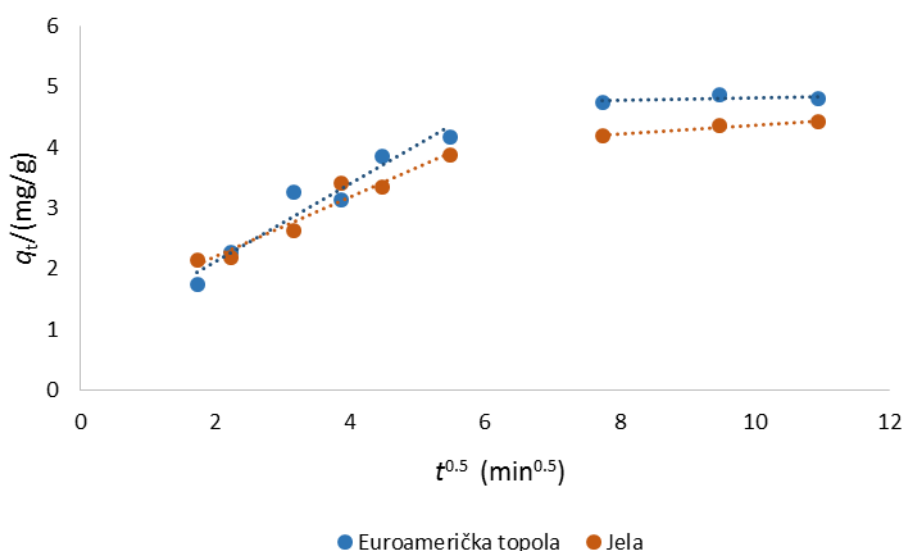
Tablica 3 Kinetički parametri adsorpcije metilenskog modrila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jele

Model pseudo-prvog reda				
<i>Biosorbens</i>	$q_{exp}/(\text{mg/g})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
Euroamerička topola	4,808	3,620	0,064	0,988
Jela	4,434	2,312	0,038	0,979
Model pseudo-drugog reda				
<i>Biosorbens</i>	$q_{exp}/(\text{mg/g})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
Euroamerička topola	4,808	5,136	0,029	0,999
Jela	4,434	4,636	0,036	0,999

Model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su najčešće korišteni kinetički modeli. Rezultati prikazani u Tablici 3 upućuju na dobro slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s primijenjenim modelima. Međutim, prema koeficijentu korelacije (R^2) ipak je nešto bolje slaganje podataka uočeno s modelom pseudo-drugog reda, gdje su i izračunati kapaciteti adsorpcije približno jednaki onim dobivenim eksperimentalno.

4.7.1. Model međučestične difuzije adsorpcije metilenskog modrila na piljevine euroameričke topole i jele

Prema modelu međučestične difuzije, adsorbat prelazi iz otopine na površinu adsorbensa u jednom ili nekoliko koraka pod kojima se podrazumijeva vanjska difuzija ili difuzija u filmu, difuzija unutar pora adsorbensa te adsorpcija na površini pora adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014.). Parametri koji opisuju model međučestične difuzije jesu k_f koji označava brzinu difuzije, dok C daje informacije o debljini graničnog sloja (Kezerle i sur., 2018.). Što je veći C , veći je učinak graničnog sloja. Rezultati su prikazani grafički Slikom 12, a parametri kinetičkog modela prikazani su u Tablici 4.



Slika 12 Kinetički model međučestične difuzije adsorpcije metilenskog modrila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele ($V_{\text{otopine}} = 50$ mL, $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$ g, pH = 7, 150 rpm, $\theta = 25$ °C)

Iz Slike 12 može se zaključiti da ovisnost q_t o $t^{0.5}$ nije linearan i da se može podijeliti na dva linearna dijela. Prvo linearno područje se događa zbog prijenosa mase. Drugo linearno područje može se pripisati stupnju postupne adsorpcije i stupnju ravnoteže kada se učinak difuzije unutar čestica usporava (Kezerle i sur., 2018.).

Prema podacima iz **Tablice 4** vidljivo je da je u prvom linearnom dijelu za euroameričku topolu brzina same difuzije nešto veća ($k_{i1} = 0,639 \text{ mg/g min}^{0,5}$), a samim time je i granični sloj tanji ($C_1 = 0,844$), dok se u drugom linearnom području, kada se postiže ravnotežno stanje, brzina adsorpcije smanjuje ($k_{i2} = 0,024 \text{ mg/g min}^{0,5}$), a debljina graničnog sloja povećava ($C_2 = 4,576$). Za piljevinu jele također se vide dva linearna dijela, ali razlika u debljini graničnog sloja je znatno manja ($C_1 = 1,207$ i $C_2 = 3,603$).

Tablica 4 Parametri modela međučestične difuzije metilenskog modrila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jele

Model međučestične difuzije						
<i>Biosorbens</i>	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_2	R^2_2
Euroamerička topola	0,639	0,844	0,933	0,024	4,576	0,355
Jela	0,495	1,207	0,947	0,077	3,603	0,979

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

Upotrebom piljevina bukve, hrasta lužnjaka, graba, euroameričke topole, jele, smreke, ariša i duglazije kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz vodenih otopina, najveći postotak uklanjanja bojila postignut je korištenjem piljevina euroameričke topole (>97%) i jele (98%).

Daljnji provedeni šaržni adsorpcijski eksperimenti korištenjem piljevina euroameričke topole i piljevine jele pokazali su kako su pogodni biosorbensi za uklanjanje metilenskog modrila.

Za oba korištena biosorbensa uočena je minimalna razlika u postotku uklanjanja bojila za različite koncentracije bojila. Pri manjim početnim koncentracijama postignut je najveći postotak uklanjanja metilenskog modrila (98% pri 10 mg/L) upotrebom piljevine jele.

Povećavanjem masene koncentracije biosorbensa (1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L) povećava se postotak uklanjanja bojila s 0% na 95% primjenom piljevine jele, i s 62% na 93% primjenom piljevine euroameričke topole.

Euroamerička topola ima veću učinkovitost uklanjanja bojila (85%)u odnosu na jelu pri neutralnom pH.

Primijenjeni modeli adsorpcijskih izoterma – Lagmuir i Freundlich dobro opisuju proces adsorpcije metilenskog modrila na odabrane piljevine.

Primjena modela međučestične difuzije ukazuje na činjenicu kako međučestična difuzija nije jedini proces koji kontrolira proces adsorpcije metilenskog modrila na piljevinu euroameričke topole i jele.

6. LITERATURA

- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160:57–66, 2014.
- Akkaya G & Fuat G: : Application of Some Domestic Wastes as New Low-Cost Biosorbents for Removal of Methylene Blue: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chemical Engineering Communications*, 201:4, 557-*Chemical Engineering Communications*, 201:4, 557-578, 2014.
- Allen R L M: The chemistry of azo dyes. *U: Colour Chemistry, Appleton-Century-Crofts* 21, 1971.
- Ayoob S, Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.
- Annuar, MSM, Adnan S, Vikineswary S, Chisti Y: Kinetics and energetics of azo dye decolorization by *Pycnoporus sanguineus*. *Water, Air Soil Poll.* 202:179-188, 2009.
- Ayoob S, Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.
- Babaeiveli K, Khodadoust A P: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394:419-427, 2013.
- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD :A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res*:33: 2469-2479, 1999.
- Bansal, R C, Goyal M: *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 2005.
- Banat IM, Nigam P, Singh D, Marchant R: Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review: *Bioresource Technology*:58, 217-227, 1996.
- Berneth H (2008). Azo dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 475–514
- Bharathi KS, Ramesh ST: Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents:a review.*Appl Water* 3:773-790,2013.
- Bhattacharyya KG and Sharma A, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*: 113, 97–109, 2004.
- Crini G:Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*: 97, 1061–85, 2006.

- El-Sayed GO: Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Elsevier* 272:225-232, 2011.
- Ergović Ravančić M: Određivanje brzine i mehanizma adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. Doktorska disertacija. Prehambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
- Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V i Gudelj H: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 62:91-100, 2011.
- Hameed, B.H.: Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-convention allow-costadsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 344–50, 2009.
- Hui G: Adsorptive removal of rhodamine B from aqueous solution using brewer's spent grains: batch and column study. For the degree of master sciene, National University of Singapore, 2015.
- Jaikumar V: Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green Dye Biosorption from Aqueous Solution by Brewery Waste. *Internacional Journal of Chemistry*:1, No.1, 2009.
- Kezerle A, Velić N, Hasenay D, Kovačević, D: Lignocellulosic materilas as dye adsorbents: adsorption of methylene blue and Congo red on brewers' spent grain. *Croatica Chimica Acta* 31(1), 2018.
- Lončar LN: Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima. *Doktorska disertacija*. Hemijski fakultet, Beograd, 2012.
- Low, WL, Teng, TT, Ahmad, A, Morad N, WongYS: A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption. *Water Air Poll*, 218:293-306, 2011.
- Ramesh ST, Gandhimathi R, Elavarasi TE, Isai Thamizh R, Sowmya K, Nidheesh PV: Comparasion of methylene blue adsorption from aqueous solution using spennt tea dust and raw coir pith. *Global NEST Journal*: Vol 16, No1, pp 146-159, 2014.
- Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N: Relevance of isotherm model sin biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:398-414, 2014.

- Roy A, Adhikari B, Majumder SB: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 6502-6512, 2013.
- Saratle R, Saratle G, Chang J, Govindwar S: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42:138-157, 2011.
- Srinivasan A, Viraraghavan: Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 91:1915-1929, 2010.
- Nidheesh PV, Gandhimathi R, Ramesh ST and Anantha Singh: Investigation of Equilibrium and Thermodynamic parameters of Crystal Violet Adsorption onto Bottom Ash. *J. Int. Environmental Application & Science*, 6(4), 461-470, 2011.
- Web 1: *Tehnološki procesi organske industrije III. dio - Bojila i bojenje*. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu. http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf [16.9.2019.].